

環境汚染物質除害プロセスに関する計算化学的検討

著者	水上 浩一
号	2501
発行年	1999
URL	http://hdl.handle.net/10097/7774

氏名	みず かみ こう いち 水 上 浩 一
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学工学専攻
学位論文題目	環境汚染物質除害プロセスに関する計算化学的検討
指導教官	東北大学教授 宮本 明
論文審査委員	主査 東北大学教授 宮本 明 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 遠藤 忠

論文内容要旨

第1章 序論

近年の地球環境の悪化とその多様化は世界各国で共通の懸念となっており、その解決に向けて各方面で精力的に研究がなされている。これらの物質の排出は環境や人体に大きな悪影響を及ぼすため、研究には大規模な装置や処理施設が必要となる。しかし、環境汚染を招く物質は多種多様であり、そのそれぞれに対して試行錯誤的に対応しては間に合わない。そこで本研究では近年急速に発展している計算化学に着目した。計算化学はコンピューターを利用して理論的に化学現象を取り扱う手法である。計算化学は従来、実験結果の整理や解釈に用いられることが多かったが、最近のコンピューター技術は目覚ましい発展を遂げており、多様な対象に柔軟に対応出来る上、未知の物性の予測や新規材料の設計を行えるレベルになってきている。しかし、これまでこの計算化学を環境問題に適用した例は少なく、計算のノウハウやソフトウェアが不足している。そこで本研究では、計算化学を用いて環境問題をもたらす有害物質の除害に関する研究を行った。

第2章 方法

気体吸着の研究にはMSI社のSorptionプログラムや著者らが独自に開発したMONTAプログラムといったグランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法計算プログラムを用いた。無機分離膜を透過する気体の研究には、河村らの開発した分子動力学 (MD) 法計算プログラム「MXDORTO」や、MXDORTOに著者らが改良を加えた「MSPORT」シリーズを用いて行った。ダイオキシン分解プロセスの研究には量子化学計算ソフトウェア、Gaussian94を用いた。計算モデルの構築にはMSI社のCerius²・Insight II、及び著者の所属する研究室で開発されたRYUKIの各ソフトウェアを用いた。また、計算結果のコンピューターグラフィックス(CG)による視覚化にはMSI社のCerius²・Insight II、及び著者の所属する研究室で開発されたRYUGAの各視覚化ソフトウェアを用いた。

第3章 ゼオライト吸着剤を用いた気体の吸着機構

環境汚染物質の除害プロセスとしては大きく分けて分解と分離の二つが考えられるが、分解で生成した生成物と副生成物がともに無害であるケースは少なく、また、分解特性を有する触媒は同時に生成特性を有するケースが多い。更に、廃棄された触媒から非意図的生成物が発生する可能性も否定で

きない。そこで、著者らは環境汚染物質の除害プロセスとして、主に分離プロセスによる有害物質の排除を試みた。特に、多孔質結晶であるゼオライトは多数の細孔構造と交換カチオンの組み合わせによって膨大な種類の分離メディアを形成することが可能である。ゼオライトには分子ふるい能やイオン交換能など、様々な特長があるが、著者らが着目した特長として気体吸着性がある。本研究ではこの特性を環境汚染気体であるフロン類や二酸化炭素の吸着分離に利用する目的で、平衡状態の記述に優れたGCMC法による研究を行った。メタンや四塩化炭素などの分子をゼオライトへ吸着させた計算化学的検討は過去にもなされていたが、フロン類に関する吸着シミュレーションは過去に例がなかった。従って計算に必要なデータが不足していたため、ゼオライト構造をMD法で、フロンの構造や電荷を量子化学的手法で求め、その計算結果をGCMC計算に適用した。この手法を用いてCsNaY型ゼオライト上に、フロン類の一種であるCFC-12を吸着させた場合の吸着等温線を求めたところ、一切のフィッティングパラメーターを用いることなくその計算値と実験値が非常によく一致した。また、計算結果のCGによる解析より、CFC-12分子の吸着状態が明らかとなった。このような、異なる複数の計算手法を組み合わせる手法は斬新な発想で、本研究の特徴の一つである。また、この研究で得られたノウハウを活かし、独自のGCMCプログラムの開発に成功した。このプログラムを用いてCO₂のゼオライトへの吸着計算を行ったところ、得られた吸着等温線は実験の報告と良好に一致した。更に、ゼオライトのイオン交換率を変えて計算を行ったところ、吸着エネルギーのピークがシフトし、イオン交換率によって気体の吸着構造が変化することを明らかにした。また、この研究によって気体のゼオライト内部での吸着状態が明らかになるとともに、新規ゼオライトの性能を計算によって予測できる可能性を示すことに成功した。

第4章 細孔中の気体拡散に関する理論的研究

複数の成分から純粋な成分を取り出す際、蒸留や抽出など様々な分離法が考えられるが、膜法による分離は分離対象の相変化を伴わないためエネルギー的に有利な分離方法である。本研究では地球温暖化をもたらす二酸化炭素の分離を念頭に置いて、気体分離膜、特に高温気体の分離に優れた無機気体分離膜に関する検討を行った。無機分離膜は加工性に欠け、実験データの再現性悪い。無機分離膜の開発には細孔中の気体挙動の解明や透過理論の整備を行うための理想系のデータが必要不可欠である。一般に、動的挙動の解析にはMD法が有効であるが、膜分離系は気相の分子と固相の分子が混在した特殊な系で、このような系に対するMD法の適用が妥当であるか否かは不明であった。そこで本研究では気相分子と固相分子の温度を個別にスケールリングすることの出来る新規MD法プログラムを開発し、理論式が実験値をよく再現する系として知られているKnudsen拡散について検討を行った。計算は円筒状の細孔を持つ無機分離膜モデルを用いて行った。Knudsen理論値はそのままではMD計算値と比較できないため、Knudsenの理論式を分子数の関数に書き下して比較したところ、MD計算結果はKnudsenの理論式と非常によく一致し、MD法は膜系に適用可能であることを明らかにした。

第5章 ゼオライト気体分離膜に対する分子動力学的手法の応用

前章では実用的な無機気体分離膜としては結晶性の多孔質であるゼオライトを分離膜として用いる研究がなされている。特に、NaY型ゼオライト膜は室温下で高い二酸化炭素・窒素分離能が実現できるという実験報告があり、有望な分離膜である。そこで著者らは、このNaY膜による気体の分離挙動の詳細が明らかになれば、より一層高い性能を有する気体分離膜の開発が可能になると考え、NaY膜

の気体分離挙動について検討を行った。ゼオライト細孔内部の拡散に関する計算化学的研究は過去にも多数なされていたが、膜系に必然的に存在する表面を含んだ計算化学的研究はなされていない。著者らは前章の議論に基づいて、計算には気体と固体との温度スケールを別個に行うMD法を用い、二酸化炭素及び窒素の単成分、混合気体のNaY膜透過挙動について計算を行った。その結果、計算から得られた分離比は実験報告の傾向をよく再現した。更に、温度を上げた条件で計算を行い、高温下では性能が低下するといった実験傾向をも良好に再現した。また、二酸化炭素にはゼオライト内部のナトリウム近傍に吸着サイトが存在すること、窒素にはそれがみられないことなどの透過挙動の違いを明らかにした。

第6章 分子シミュレーション手法による新規高性能ゼオライト気体分離膜の設計

前章の議論により、NaY膜の選択性が交換カチオンに起因することが明らかになった。また、同時にNaY膜は高温下で性能が低下することも明らかになった。従ってより分離選択性の高いゼオライト膜の開発が望まれる。ゼオライトの特長の一つにイオン交換能が挙げられるが、実験的にゼオライトの交換カチオンの全てを交換することは困難である。そこで本研究では、種々のアルカリイオンで交換したY型ゼオライト膜モデルを作成し、その分離性能をMD計算によって評価した。この計算の結果、LiY膜よりはNaY膜の、NaY膜よりはKY膜の選択性が高いという分離傾向が得られた。この計算結果は後に発表された実験報告に一致した。計算による検討が実験に先行して提出され、その結果が実験報告に一致したことは、本研究の計算手法が未知の物質の性能を評価できることを示している。更に、分離膜の性能を左右する他の要因についても検討した。分離膜の実用性を考慮すると、ある程度の気体透過速度を保つことが必要である。気体透過速度を上げるためには気孔率を高めたり微細孔部分を薄くすることが考えられるが、気孔率の増大は選択性の低下を招く。そこで微細孔部分を薄くする手法が取られているが、その際選択性を保つことが出来るか否かを実験的に評価することは困難であった。そこで約30Åの厚さを持つNaA型ゼオライト膜を用いた気体分離シミュレーションを行った。その結果、NaA膜は二酸化炭素を選択的に吸着し、薄い膜でも高い選択性を保つことが出来ることが明らかになった。しかしながら、表面の指数面を(100)面から(111)面に変えたモデルで計算を行ったところ、選択性が著しく減少した。モデルの細孔構造には全く変化がなかったにも関わらず選択性が大きく変化したことから、無機分離膜の選択性には膜表面の構造が大きく影響を与えることが判った。また、この研究によって膜の調整過程で表面の指数面を揃え、選択性の高い方向に配向させることが重要であることが判った。

第7章 ダイオキシン酸化分解機構の解明

近年多因性内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンが近年大きな社会問題となってきたが、その中でもダイオキシンは高い毒性や催奇性を持つ化学物質で、特に危険な物質である。最近このダイオキシンが焼却炉の排ガスや製紙工場の排水中にかなりの濃度で含まれていることが明らかになり、一層注目を集めている。このような背景からダイオキシン分解触媒の開発は急務であるが、その開発には大きな危険を伴う。計算化学はこのような危険物質を用いた反応をも安全に検討することが可能な手法である。特に、量子化学的手法は電子の関わる化学反応を検討することの出来る優れた手法である。そこで本研究ではダイオキシンの指標物質とダイオキシンの酸化分解経路について量子化学的手法を用いて検討を行った。ダイオキシンの指標物質候補のそれぞれについて、酸素分子を構造内に

導入した際の安定化エネルギーを求めたところ、種々の指標物質候補の分解序列は実験報告と一致し、この計算の妥当性が示された。また、ダイオキシンの骨格に酸素分子を導入した同様の計算を行ったところ、ダイオキシンの安定化エネルギーはクロロフェノールとジクロロベンゼンとの中間となり、これらの分子が指標物質として有力であることが判明した。また、ダイオキシンの骨格に様々な初期配置で酸素分子を導入する計算を行い、ダイオキシン分子の酸化的分解経路を提案することにも成功した。

第8章 総括

第1章から第7章までの研究成果を要約して本論文の総括とした。

論文審査結果の要旨

近年の地球環境の悪化とその多様化は世界各国で共通の懸念となっているが、環境汚染物質の中には人体に対する毒性を有するものもあり、その種類も豊富であるためそのそれぞれに対して実験を行うには困難を伴う。本論文は近年急速に発展している計算化学を環境問題に対して適用し、気体吸着剤や無機分離膜などの材料設計を通じて、環境汚染物質の除害に関する研究を行ったものであり、全編8章より成る。

第一章は序論であり、本研究の背景、及び目的を述べている。

第二章では本研究で用いた計算化学的手法の原理や特徴について記述している。

第三章では平衡状態の記述に優れた計算手法であるモンテカルロ法を用いて、気体の吸着に関する研究を行った結果について述べている。フロン類やCO₂のゼオライト(ZL)への吸着計算結果はフィッティング無しに実験報告と良好に一致し、ZLの吸着性能や特徴を計算によって評価できる可能性が示されている。

第四章では無機気体分離膜に関して、動的挙動の記述に優れた分子動力学(MD)計算を用いた研究結果について述べている。気相と固相が混在し、表面を有する膜系に対してMD法が適用できることを理論的に証明し、膜系に計算化学を適用することの妥当性を明らかにしている。

第五章では実用気体分離膜の一つであるZL膜のCO₂/N₂分離特性についてMD法を用いて研究した結果を記述している。CO₂とN₂の吸着サイトや透過挙動の違いについて明らかにし、その挙動の違いによって選択性が発現することを明らかにしている。

第六章ではZL膜性能向上のための研究について記述している。ZLの交換カチオンを様々に変えて計算し、KがNaよりも高いCO₂/N₂分離比を与える結果を得ている。この計算結果は後に報告された実験報告の傾向に一致し、MD計算が分離膜の開発に大きく貢献できることを示している。更に、膜の分離性能がその表面構造に影響されることも明らかにしている。

第七章では量子化学的手法を用いてダイオキシン(DXN)の分解に関する研究について記述している。DXNの指標物質とその酸化分解について検討を行っており、指標物質としてクロロフェノールやクロロベンゼンを提案し、DXN酸化的分解経路も幾つか提案している。

第八章は総括である。

以上要するに本論文は、フロン類、CO₂、DXNといった環境汚染物質について計算化学による検討を行い、その有効性を示すとともに吸着・分離・分解の各操作による環境問題解決策の提案に成功したものであり、材料化学工学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。